

**PHOTOSENSITIVE CONDUCTIVE PASTE USING POLYVINYL ACETAL,
ELECTRODE FORMING METHOD, AND ELECTRODE FORMED THEREBY****Publication number:** JP2003281935 (A)**Publication date:** 2003-10-03**Inventor(s):** SHIODA SATOSHI**Applicant(s):** DAINIPPON PRINTING CO LTD**Classification:**

- international: *G03F7/004; C09D4/00; C09D5/00; C09D5/24; C09D129/14; C09D201/00; G03F7/033; H01B1/20; H01B1/22; H01B13/00; G03F7/004; C09D4/00; C09D5/00; C09D5/24; C09D129/00; C09D201/00; G03F7/033; H01B1/20; H01B1/22; H01B13/00; (IPC1-7): H01B1/20; C09D4/00; C09D5/00; C09D5/24; C09D129/14; C09D201/00; G03F7/004; G03F7/033; H01B1/22; H01B13/00*

- European:**Application number:** JP20020080650 20020322**Priority number(s):** JP20020080650 20020322**Abstract of JP 2003281935 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive conductive paste having excellent baking properties and printability, and also provide an electrode-forming method, and an electrode formed thereby.; **SOLUTION:** This photosensitive conductive paste contains conductive fine particles, a polyvinyl acetal resin, a binder resin except for polyvinyl acetal, glass frit, and a solvent. Further, a photosetting monomer and a photopolymerization initiator are added to the photosensitive conductive paste for providing photosensitivity, and also an alkali soluble resin for developability.; **COPYRIGHT:** (C)2004,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-281935
(P2003-281935A)

(43) 公開日 平成15年10月3日 (2003.10.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
H 0 1 B 1/20		H 0 1 B 1/20	A 2 H 0 2 5
C 0 9 D 4/00		C 0 9 D 4/00	4 J 0 3 8
5/00		5/00	Z 5 G 3 0 1
5/24		5/24	
129/14		129/14	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-80650(P2002-80650)

(22) 出願日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 塩田 聡

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100099139

弁理士 光来出 良彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアセタールを用いた感光性導電ペースト、電極の形成方法及び電極

(57) 【要約】

【課題】 焼成性がよく、印刷性のよい感光性導電ペースト、電極の形成方法及び電極を提供する。

【解決手段】 導電ペーストは、導電性微粒子、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセタール以外のバインダー樹脂、ガラスフリット、及び溶剤を含む。導電ペーストに感光性を付与する場合にはさらに、光硬化性モノマー及び光重合開始剤を加え、さらに現像性を付与するためには、アルカリ可溶性樹脂を加える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 導電性微粒子

(2) ポリビニルアセタール

(3) ポリビニルアセタール以外のバインダー樹脂

(4) ガラスフリット

(5) 溶剤

を含むことを特徴とする導電ペースト。

【請求項2】 (1) 導電性微粒子

(2) ポリビニルアセタール

(3) ポリビニルアセタール以外のバインダー樹脂

(4) 光硬化性モノマー

(5) 光重合開始剤

(6) ガラスフリット

(7) 溶剤

を含み感光性を有することを特徴とする導電ペースト。

【請求項3】 (1) 導電性微粒子

(2) ポリビニルアセタール

(3) ポリビニルアセタール以外のバインダー樹脂

(4) アルカリ可溶性樹脂

(5) 光硬化性モノマー

(6) 光重合開始剤

(7) ガラスフリット

(8) 溶剤

を含み感光性を有することを特徴とする導電ペースト。

【請求項4】 前記ポリビニルアセタールは、ポリビニルブチラールである請求項1、2又は3記載の感光性導電ペースト。

【請求項5】 請求項1記載の導電ペーストを基板上に印刷した後、乾燥し、焼成することを特徴とする電極の形成方法。

【請求項6】 請求項2記載の導電ペーストを基板上に塗布した後、乾燥し、乾燥塗膜を露光し、硬化後に焼成することを特徴とする電極の形成方法。

【請求項7】 (1) 請求項3記載の導電ペーストを基板上に塗布した後、乾燥し、

(2) 乾燥塗膜上に、電極パターンが形成されたマスクを配置してマスクング露光を行い、

(3) アルカリ現像し、

(4) 乾燥後、焼成することを特徴とする電極の形成方法。

【請求項8】 請求項5、6又は7記載の電極の形成方法により得られた電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、任意の塗布方法により導電ペーストを用いて塗膜を形成し、乾燥後、焼成を行って電極を製造するのに適した焼成性の良い導電ペースト、該導電ペーストを用いた電極の形成方法、及び該方法により得られた電極に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、例えば、プラズマディスプレイパネル（略語：PDP）基板の電極を形成するには、導電ペーストをスクリーン印刷でベタ印刷を行い、乾燥後の塗膜上に電極パターンが形成されたマスクを配置して露光し、現像を行って不必要な塗膜を除去して、その後、焼成して電極パターンを得ていた。

【0003】従来の電極パターンを形成するための導電ペーストには、アクリル系ポリマーに光硬化性モノマーを組み合わせてなるバインダー樹脂を含んだ導電ペーストや、感光性アクリル系ポリマーに光硬化性モノマーを組み合わせたバインダー樹脂を含んだ導電ペーストが主として提案されている（例えば、特開平5-67405号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般的にプラズマディスプレイパネル基板の電極の製造においては、導電ペーストにより形成された塗膜を焼成して、有機成分を焼失させて電極パターンとする際に、塗膜中の有機成分の焼成性がよく、残存しないことが求められる。

【0005】そこで本発明は、焼成性の良い導電ペーストを提供し、該導電ペーストを用いた電極の形成方法を提供すること、特に、焼成性の良い感光性導電ペーストを提供し、該感光性導電ペーストを用いて良好な塗膜を形成し、フォトリソ法により電極、例えば、高精細なプラズマディスプレイパネル基板に好適な電極形成方法を提供すること、並びに該電極形成方法により得られた電極を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記した問題点を解決するための本発明の導電ペーストは次の三種類から選ばれる。

【0007】本発明の第1番目の種類の導電ペーストは、(1) 導電性微粒子、(2) ポリビニルアセタール、(3) ポリビニルアセタール以外のバインダー樹脂、(4) ガラスフリット、(5) 溶剤を含むことを特徴とする。

【0008】本発明の第2番目の種類の導電ペーストは、(1) 導電性微粒子、(2) ポリビニルアセタール、(3) ポリビニルアセタール以外のバインダー樹脂、(4) 光硬化性モノマー、(5) 光重合開始剤、(6) ガラスフリット、(7) 溶剤を含み感光性を有することを特徴とする。

【0009】本発明の第3番目の種類の導電ペーストは、(1) 導電性微粒子、(2) ポリビニルアセタール、(3) ポリビニルアセタール以外のバインダー樹脂、(4) アルカリ可溶性樹脂、(5) 光硬化性モノマー、(6) 光重合開始剤、(7) ガラスフリット、(8) 溶剤を含み感光性を有することを特徴とする。

【0010】ポリビニルアセタールは、焼成時にポリマー末端からジッパー的に分解するので、焼成後に残存有

機成分が少なく、電極の電気抵抗値が低いという利点がある。なお、ポリアセタールは熱分解時にポリマー末端から解重合して、ジッパー的に分解してホルムアルデヒドを生成することは既に報告されており（「高分子化合物の劣化と安定性」筏 英之監修、253頁、(株)アイビーシー発行）、本発明はこの現象に着眼し、本発明に適用したものである。

【0011】本発明の導電ペーストは任意成分として、増感剤、結合材としての無機微粒子、光重合開始剤、重合禁止剤、分散剤、湿潤剤、増粘剤、レベリング剤、地汚れ防止剤、ゲル化剤、シリコンオイル、シリコン樹脂、消泡剤、可塑剤を含んでもよい。

【0012】1番目の種類の導電ペーストを用いる本発明の電極の形成方法は、前記導電ペーストを基板上に塗布した後、乾燥し、焼成することを特徴とする。1番目の種類の導電ペーストのように本発明の導電ペーストが感光性でない場合には、該導電ペーストを用いた電極パターン印刷等により印刷することができる。

【0013】2番目の種類の導電ペーストを用いる本発明の電極の形成方法は、前記導電ペーストを基板上に塗布した後、乾燥し、乾燥塗膜を露光し、硬化後に焼成することを特徴とする。

【0014】3番目の種類の導電ペーストを用いる本発明の電極の形成方法は、前記導電ペーストを基板上に塗布した後、乾燥し、乾燥塗膜上に、電極パターンの形成されたマスクを配置してマスクング露光を行い、アルカリ現像し、乾燥後、焼成することを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】ポリビニルアセタール

本発明の感光性導電ペーストに使用されるポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールに各種アルデヒドを縮合反応させ、アセタール化することにより得られるものである。主鎖のビニル基にアセタール基が結合した部分と水酸基が結合した部分から構成される。上記アルデヒドとしては特に限定されないが、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、オクチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒドなどが挙げられる。上記アルデヒドは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。重合度、水酸基、アセタール基は特に限定されるものではないが、塗布適性の観点から溶剤溶解性があれば特に限定しない。

【0016】アルカリ可溶性樹脂

次に、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂としては、無機粉体に対してバインダーとして作用し、かつ電極を製造する際に、その現像処理工程において用いられる現像液、特に好ましくはアルカリ現像液に対して可溶性を有するものであれば、特に限定されるものではないが、カ

ルボキシル基を有するポリマー、特に、1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（以下、単に「カルボキシル基含有不飽和単量体」という。）と他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体（以下、単に「共重合性不飽和単量体」という。）との共重合体（以下、単に「カルボキシル基含有共重合体」という。）が好ましい。

【0017】カルボキシル基含有不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -クロルアクリル酸、けい皮酸等の不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和ジカルボン酸またはその無水物類；3価以上の不飽和多価カルボン酸またはその無水物類；こはく酸モノ（2-アクリロイロキシエチル）、こはく酸モノ（2-メタクリロイロキシエチル）、フタル酸モノ（2-アクリロイロキシエチル）、フタル酸モノ（2-メタクリロイロキシエチル）等の2価以上の多価カルボン酸のモノ〔（メタ）アクリロイロキシアルキル〕エステル類； ω -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレート等の末端にカルボキシル基と水酸基とを有するポリマーのモノ（メタ）アクリレート類等を挙げることができる。これらのカルボキシル基含有不飽和単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0018】また、共重合性不飽和単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-ビニルトルエン、*m*-ビニルトルエン、*p*-ビニルトルエン、*p*-クロルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-ビニルベンジルメチルエーテル、*m*-ビニルベンジルメチルエーテル、*p*-ビニルベンジルメチルエーテル、*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル等の芳香族ビニル化合物；インデン、1-メチルインデン等のインデン類；メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキ

シブチルメタクリレート、4-ヒドロキシシブチルアクリレート、4-ヒドロキシシブチルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、メトキシジエチレングルコールアクリレート、メトキシジエチレングルコールメタクリレート、メトキシトリエチレングルコールアクリレート、メトキシトリエチレングルコールメタクリレート、メトキシプロピレングルコールアクリレート、メトキシプロピレングルコールメタクリレート、メトキシジプロピレングルコールアクリレート、メトキシジプロピレングルコールメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ジシクロペンタジエニルアクリレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート等の不飽和カルボン酸エステル類；2-アミノエチルアクリレート、2-アミノエチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-アミノプロピルアクリレート、2-アミノプロピルメタクリレート、2-ジメチルアミノプロピルアクリレート、2-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、3-アミノプロピルアクリレート、3-アミノプロピルメタクリレート、3-ジメチルアミノプロピルアクリレート、3-ジメチルアミノプロピルメタクリレート等の不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル類；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の不飽和カルボン酸グリシジルエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アリルグリシジルエーテル等の不飽和エーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等のシアン化ビニル化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド、 α -クロロアクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチルメタクリルアミド等の不飽和アミド類；マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド類；1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の脂肪族共役ジエン類；ポリスチレン、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリ-n-ブチルアクリレート、ポリ-n-ブチルメタクリレート、ポリシロキサン等の重合体分子鎖の末端にモノアクリロイル基あるいはモノメタクリロイル基を有するマクロモノマー類等を挙げることができる。これらの共重合性不飽和単

量体は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0019】本発明におけるカルボキシル基含有共重合体としては、アクリル酸および/またはメタクリル酸を必須とし、場合により、こはく酸モノ（2-アクリロイロキシエチル）および/またはこはく酸モノ（2-メタクリロイロキシエチル）をさらに含有するカルボキシル基含有不飽和単量体成分と、スチレン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、N-フェニルマレイミド、ポリスチレンマクロモノマーおよびポリメチルメタクリレートマクロモノマーの群から選ばれる少なくとも1種との共重合体（以下、「カルボキシル基含有共重合体（1）」という。）が好ましい。

【0020】カルボキシル基含有共重合体（1）の具体例としては、（メタ）アクリル酸/メチル（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリル酸/ベンジル（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリル酸/2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート/ベンジル（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリル酸/メチル（メタ）アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、（メタ）アクリル酸/メチル（メタ）アクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、（メタ）アクリル酸/ベンジル（メタ）アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、（メタ）アクリル酸/ベンジル（メタ）アクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、（メタ）アクリル酸/2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート/ベンジル（メタ）アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、（メタ）アクリル酸/2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート/ベンジル（メタ）アクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、（メタ）アクリル酸/スチレン/ベンジル（メタ）アクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体、（メタ）アクリル酸/こはく酸モノ（2-アクリロイロキシエチル）/スチレン/ベンジル（メタ）アクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体、（メタ）アクリル酸/こはく酸モノ（2-アクリロイロキシエチル）/スチレン/アリル（メタ）アクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体等を挙げることができる。

【0021】光硬化性モノマー

光硬化性モノマーとしては、焼成によって揮発、分解して、焼成後の膜中に炭化物を残存させにくいものであり、多官能および単官能の反応性モノマーを挙げることができる。例えば、単官能ではテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ビニルピロリドン、（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネート、（メタ）アクリロイルオキシ

エチルフタレート等のモノ(メタ)アクリレート; 2官能以上では、骨格構造で分類するとポリオール(メタ)アクリレート(エポキシ変性ポリオール(メタ)アクリレート、ラクトン変性ポリオール(メタ)アクリレート等)、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート; その他ポリブタジエン系、イソシアヌール酸系、ヒダントイン系、メラミン系、リン酸系、イミド系、フォスファゼン系等の骨格を有する(メタ)アクリレートであり、紫外線硬化性、電子線硬化性である様々なモノマーが利用できる。

【0022】更に詳しく述べると、2官能のモノマー、オリゴマー、ポリマーとしてはポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等; 3官能のモノマー、オリゴマー、ポリマーとしてはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、脂肪族トリ(メタ)アクリレート等; 4官能のモノマー、オリゴマー、ポリマーとしてはペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、脂肪族テトラ(メタ)アクリレート等が挙げられ; 5官能以上のモノマー、オリゴマー、ポリマーとしてはジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の他、ポリエステル骨格、ウレタン骨格、フォスファゼン骨格を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。官能基数は特に限定されるものではないが、官能基数が3より小さいと硬化性が低下する傾向があり、又、20以上では焼成後の膜中に炭化物が残存する傾向があるため、特に3~20官能のものが好ましい。本発明では上記モノマーを1種または2種以上の混合物として使用することができる。

【0023】光重合開始剤

本発明の感光性を有する導電ペーストに添加する光重合開始剤としては、焼成によって揮発、分解して、焼成後の膜中に炭化物を残存させにくいものである。具体的には、ベンゾフェノン、0-ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4-ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン、4, 4-ビス(ジエチルアミン)ベンゾフェノン、 α -アミノ・アセトフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジ

エチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、ベンジルメトキシエチルアセタール、ベンゾインメチルエーテル、アントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、2-アミルアントラキノ、 β -クロロアントラキノ、アントロン、ベンズアントロン、ジベンズスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンジルアセトフェノン、2, 6-ビス(p-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1, 2-ブタジオン-2-(0-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパジオン-2-(0-エトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-プロパントリオン-2-(0-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2-(0-ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、n-フェニルチオアクリド、4, 4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、カンファーキノ、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイン、エオシン、メチレンブルー、等の光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミン等の還元剤の組み合わせなどが挙げられ、これらを1種または2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0024】他の樹脂成分

導電ペースト中、感光性導電ペースト中には、バインダー樹脂として電離放射線硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、熱可塑性樹脂などを混入させてもよい。

【0025】電離放射線硬化型樹脂には、電離放射線を照射することにより反応して、網目状構造となり溶媒に対する溶解性が減少し、不溶の状態に硬化する樹脂が好ましく、例えばアクリル系オリゴマーなどが挙げられる。アクリル系オリゴマーには、アクリロイル基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$)を有するものが挙げられ、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、シリコーンアクリレート、ポリブタジエンアクリレートなどが挙げられる。アクリル系オリゴマー以外として光マイケル付加型(ポリエン-チオール系)オリゴマー、光カチオン重合型(エポキシ及びビニルエーテル系)オリゴマーなどが挙げられるが特に限定されるものではない。

【0026】熱硬化型樹脂には、低分子単量体の混合物で適当な粘性を持つ液体を原料とし、加熱すると網目状構造となり溶媒に対して不溶の状態に硬化する樹脂が好ましく、例えば、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられるが特に限定され

るものではない。

【0027】その他熱可塑性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどが挙げられるが溶剤溶解性があれば特に限定されるものではない。

【0028】導電性微粒子

焼成後の膜中に残存し、電極パターンとなるものである。導電性を有する金属微粒子であれば、本発明に使用できる。例えば、金、銀、白金、ニッケル、銅、パラジウム、モリブデン、タングステン等の微粒子が挙げられる。導電性微粒子の形状が球状或いは粒状の場合には、露光時の光透過性が良く、内部にて乱反射するために、露光効率が良い。これらの金属は単独、又は2種以上を混合した混合粉や、合金粉を使用することができる。

【0029】ガラスフリット

焼成後の膜中に残存し、電極パターンとなるものであり、電極パターンを電極パターン被形成体と密着させるためのものである。ガラスフリットとしては、例えば、軟化温度が400～600℃であり熱膨張係数 α_{30} が $35 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 85 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、ガラス転移温度が300～500℃であるガラスフリットを使用することができ、ZnO系ガラス、B₂O₃、-アルカリ土類金属酸化物系ガラス等の酸化アルカリを含まないガラスフリットを使用することが望ましい。ガラスフリットの軟化温度が600℃を超えると焼成温度を高くする必要があり、例えば、電極パターン被形成体の耐熱性が低い場合には焼成段階で熱変形を生じることになり好ましくない。またガラスフリットの軟化温度が400℃未満では、焼成により有機成分が完全に分解、揮発して除去される前にガラスフリットが融着するため、空隙が生じやすくなり好ましくない。さらに、ガラスフリットの熱膨張係数 α_{30} が $35 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 未満、 $85 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を超えると、電極パターン被形成体の熱膨張係数との差が大きくなりすぎる場合があり、歪などを生じることになり好ましくない。このようなガラスフリットの粒径(D₅₀)は0.1～5μm、好ましくは0.5～3μmの範囲である。ガラスフリットは導電ペーストの全固形分の10重量%以内であることが望ましい。

【0030】溶剤

例えばα-、β-又はγ-テルピネオールのようなテルペン類、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレン*

グリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールジアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールジアルキルエーテルアセテート類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、2-エチルヘキサノール、1-ブトキシ-2-プロパノール等のアルコール類が例示され、これらを単独又は2種以上混合しても良い。ポリビニルアルコール系樹脂を溶解させることができるアルコール系溶剤が好ましい。特に、アルキル鎖の長い直鎖のアルキルアルコールが好ましい。

【0031】その他の成分

電極を銀ペーストで形成する場合、銀ペーストには、可塑剤、沈降防止剤、分散剤、消泡剤、染料、シランカップリング剤を必要に応じて適宜使用することができる。

【0032】本発明の導電ペーストに必要なに応じてガラスフリット以外の無機微粒子を含有させてもよい。このような無機成分には、無機フィラー、無機顔料等を使用することができる。

【0033】無機フィラーは、例えば、チタニア、アルミナ、ジルコニア、シリカ、酸化スズ、ITO、ZnO、RuO₂などが挙げられ、またアンチモンドープ酸化スズなどの不純物をドープした上記酸化物が用いられる。これらのうち平均粒径が0.01～5μmで、形状としては、球状、塊状、針状、棒状のものが使用される。無機フィラーの使用割合は、導電性微粒子100重量部に対して無機フィラー0.1～20重量部とすると良い。

【0034】無機顔料は、Co-Cr-Fe、Co-Mn-Fe、Co-Fe-Mn-Al、Co-Ni-Cr-Fe、Co-Ni-Mn-Cr-Fe、Co-Ni-Al-Cr-Fe、Co-Mn-Al-Cr-Fe-Si等の複合酸化物が挙げられる。また、耐火性の白色顔料としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、シリカ、炭酸カルシウムなどが挙げられる。使用する無機顔料の平均粒径は0.01～5μmが望ましい。

【0035】導電ペーストの配合割合

本発明の導電ペーストの必須成分の好ましい配合割合は次の通りである。

導電性微粒子	100重量部
ポリビニルアセタール	30重量部以下
ポリビニルアセタール以外のバインダー樹脂	30重量部以下

【0036】本発明の導電ペーストの任意成分として添加する配合割合は、導電性微粒子に対して、次の通りで※

ガラスフリット（無機微粒子）	10重量部以下
溶剤	所望の粘度となる量

【0037】本発明の感光性を有する導電ペーストの必須成分の好ましい配合割合は次の通りである。

導電性微粒子	100重量部
--------	--------

11

ポリビニルアセタール
 ポリビニルアセタール以外のバインダー樹脂
 光硬化性モノマー

12

30重量部以下
 30重量部以下
 30重量部以下

【0038】本発明の感光性を有する導電ペーストの任意成分として添加する配合割合は、導電性微粒子に対し＊

ガラスフリット（無機微粒子） 10重量部以下
 光重合開始剤 10重量部以下
 溶剤 所望の粘度となる量

【0039】本発明の感光性を有する導電ペースト中にアルカリ可溶性樹脂を含む場合、好ましい配合割合は次＊10

導電性微粒子 100重量部
 ポリビニルアセタール 30重量部以下
 アルカリ可溶性樹脂（特に、下記に示す実施例で使用する樹脂が持つ酸価、固形分の場合） 30重量部以下
 光硬化性モノマー 30重量部以下
 ガラスフリット（無機微粒子） 10重量部以下
 光重合開始剤 10重量部以下
 溶剤 所望の粘度となる量

【0040】上記配合割合において、有機成分（ポリビニルアセタール、光硬化性モノマー、アルカリ可溶性樹脂、光重合開始剤）の割合は、10～40重量部の割合で含有することが望ましい。有機成分の割合が10重量部未満であると導電ペーストのスクリーン印刷適正が低いために、均一な印刷が出来ず、40重量部を超えると、焼成により除去される有機成分の量が多くなり、電極の緻密性が悪くなり抵抗値が高くなったり、場合によっては断線を生ずる。

【0041】基板

本発明の導電ペーストを適用可能な基板には、ガラス板、アルミニウムやステンレス等の金属板、アルミナ板、スクリーンメッシュ、紙、半導体基板、その他任意の基材が適用できる。

【0042】電極形成方法

前記本発明の導電ペーストを上記基板上に印刷する。印刷には、スクリーン印刷、スピンコーター、グラビアコーター、コンマコーター、バーコーター等のベタ印刷が★

銀粉体（D50：1.5 μ m、比表面積：2.6m²/g、タップ密度：4.5g/cm³） 100重量部

ポリビニルアセタール（BM-S：商品名、積水化学工業社製） 10重量部

アルカリ可溶性樹脂（酸価：50、Mw：15000、ベンジルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体） 7重量部

光硬化性モノマー（A-TMPT-3EO：商品名、新中村化学社製） 10重量部

光重合開始剤（Irg. 2959：商品名、チバスペシャリティケミカルズ社製） 1重量部

光重合開始剤（KAYACURE DETX-S：商品名、日本化薬社製） 0.5重量部

ガラスフリット（ASF1375：商品名、旭硝子社製） 5重量部

ジエチレングリコルジメチルエーテル 10重量部

n-ブタノール 8重量部

★好ましい。形成された塗膜を乾燥する。乾燥には自然乾燥、加熱乾燥が適用できる。得られた乾燥塗膜上に、電極パターンの形成されたマスクを配置してマスキング露光を行う。露光には紫外線照射を行う。次いで、アルカリ現像によるエッチングをして、未露光箇所を溶解させて除去する。次いで、乾燥後、塗膜中の有機成分を焼成して飛散除去させ、基板上に形成された電極パターンを得る。焼成後の電極厚みは10 μ m以下であることが望ましい。焼成後の電極厚みが10 μ mを超えるような塗膜の場合であると、焼成前の露光時には、さらに厚い塗膜となっているため、光が透過しないために、硬化が十分に行えず、現像ができない、サイドエッジが入るなどの問題が発生する。なお、サイドエッジとは、電極パターンの端部と基板の間に隙間が生ずる現象をいう。

【0043】

【実施例】〔実施例1〕下記の成分を3本ロール分散機で分散させて銀ペーストを作製した。

【0044】得られた銀ペーストをスクリーン印刷機にて、厚み2.1mmのソーダガラス（旭硝子社製）上にベタ印刷し、得られた塗膜を100℃、30分間乾燥し、次いで電極パターン形成されたマスクを乾燥塗膜上に配置して、400mJ/cm²、照度6mW/cm²でマスクキング露光した。次いで、現像液として0.5%Na₂CO₃（30℃）を用いて露光された塗膜にシャワー状ノズルでスプレーし、未露光部分の塗膜を除去した。次いで、90℃30分間乾燥した。焼成前の電極を観察したところ、銀、有機成分などの凝集も見られず均一な塗膜を観察することができた。透過光によりピンホールが無いことを確認した。次いで、光洋サーモシステム社製の焼成装置にて580℃まで昇温させた後、該温度を10分間保持し、その後室温迄降下させることにより電極パターンを得た。得られた電極パターンの膜面を観察し、また透過光により確認したが、電極に断線は見られないことから、銀微粒子の分散性が良好なことが分かる。なお解像度は、60μm（L&S/1:1）と良好であった。

【0045】製造された電極のうち、線幅100μm及び膜厚3μmの部分について比抵抗値をHisomet（商品名、ユニコーン社製）にて測定し、2.9E・6（Ω・cm）を得た。

【0046】〔実施例2〕

熱重量減少測定

前記実施例1におけるインキ組成から銀粉体、ガラスフリットを除いてなる組成の各混合物を用いて、各々塗膜*

＊を形成し、100℃15分間乾燥した後、400mJ/cm²（照度6mW/cm²）にて露光した。得られた塗膜の熱重量減少測定をTGA-7（商品名、Perkin Elmer社製）を用いて行った。本実施例2の塗膜について、300℃、400℃、500℃、600℃における有機残分重量%を下記の表1に示す。

【0047】

【表1】

温 度	残 分 (%)
300℃	86.5
400℃	57.2
500℃	6.2
600℃	0

【0048】表1によれば、本発明の感光性導電ペーストの焼成性は優れていることが分かる。

【0049】

【発明の効果】本発明の感光性導電ペーストには、ポリビニルアセタールが含まれているので、該感光性導電ペーストを用いて形成した電極は、焼成時にポリマー末端からジッパー的に分解するので、焼成性がよく、得られた電極の抵抗値が低い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C09D 201/00		C09D 201/00	
G03F 7/004	501	G03F 7/004	501
		7/033	
H01B 1/22		H01B 1/22	A
13/00	503	13/00	503C

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB14 AB17 AC01 AD01
BC13 BC42 CA00 CB07 CB13
CB14 CB41 CC03 CC09 CC20
FA17 FA35
4J038 CE061 CE062 CE071 CE072
EA011 EA012 FA111 FA112
FA231 FA241 FA242 FA251
FA252 FA261 FA262 FA281
FA282 GA06 HA486 JA33
KA03 KA06 KA12 KA20 MA10
NA20 PA17 PA18
5G301 DA42 DD01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-281935

(43)Date of publication of application : 03.10.2003

(51)Int.Cl.

H01B 1/20
C09D 4/00
C09D 5/00
C09D 5/24
C09D129/14
C09D201/00
G03F 7/004
G03F 7/033
H01B 1/22
H01B 13/00

(21)Application number : 2002-080650

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.2002

(72)Inventor : SHIODA SATOSHI

(54) PHOTSENSITIVE CONDUCTIVE PASTE USING POLYVINYL ACETAL, ELECTRODE FORMING METHOD, AND ELECTRODE FORMED THEREBY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive conductive paste having excellent baking properties and printability, and also provide an electrode-forming method, and an electrode formed thereby.

SOLUTION: This photosensitive conductive paste contains conductive fine particles, a polyvinyl acetal resin, a binder resin except for polyvinyl acetal, glass frit, and a solvent. Further, a photosetting monomer and a photopolymerization initiator are added to the photosensitive conductive paste for providing photosensitivity, and also an alkali soluble resin for developability.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

- [Claim(s)]
- [Claim 1](1) Conductive paste containing binder resin (4) glass frit (5) solvents other than conductive particle (2) polyvinyl-acetal (3) polyvinyl acetal.
- [Claim 2](1) Conductive paste having photosensitivity including binder resin (4) photoresist monomer (5) photopolymerization initiator (6) glass frit (7) solvents other than conductive particle (2) polyvinyl-acetal (3) polyvinyl acetal.
- [Claim 3](1) Conductive paste having photosensitivity including binder resin (4) alkalis-soluble-resin (5) photoresist monomer (6) photopolymerization initiator (7) glass frit (8) solvents other than conductive particle (2) polyvinyl-acetal (3) polyvinyl acetal.
- [Claim 4]The photosensitive conductive paste according to claim 1, 2, or 3 in which said polyvinyl acetal is a polyvinyl butyral.
- [Claim 5]A formation method of an electrode which dries and is characterized by calcinating after printing the conductive paste according to claim 1 on a substrate.
- [Claim 6]A formation method of an electrode drying, exposing a dry paint film after applying the conductive paste according to claim 2 on a substrate, and calcinating after hardening.
- [Claim 7](1) A formation method of an electrode which dries, performs masking exposure by arranging a mask in which an electrode pattern was formed on (2) dry paint films, carries out (3) alkaline development, and is characterized by calcinating after (4) desiccation after applying the conductive paste according to claim 3 on a substrate.
- [Claim 8]An electrode obtained by a formation method of the electrode according to claim 5, 6, or 7.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention forms a coat using conductive paste with arbitrary coating methods, and relates to the electrode obtained by the formation method of an electrode using good conductive paste of calcination nature suitable for performing calcination and manufacturing an electrode, and this conductive paste, and this method after desiccation.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to form the electrode of the conventional (abbreviation-DP), for example, plasma display panel, board. The mask which performed solid printing by screen-stencil and in which the electrode pattern was formed on the coat after desiccation in conductive paste was arranged and exposed, negatives were developed and the unnecessary coat was removed, after that, it calcinated and the electrode pattern had been obtained.

[0003] In conductive paste for forming the conventional electrode pattern. Conductive paste having contained the binder resin which combines a photoresist monomer with acrylic polymer, and the conductive paste having contained the binder resin which combined the photoresist monomer with photosensitive acrylic polymer are mainly proposed (for example, JP 5-67405A).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Generally, in manufacture of the electrode of a plasma display panel board, when calcinate the coat formed of conductive paste, making an organic component burned down and considering it as an electrode pattern, it is called for that the calcination nature of the organic component in a coat is good, and does not remain.

[0005] Then, the thing for which this invention provides good conductive paste of calcination nature, photosensitive conductive paste of calcination nature is provided, a good coat is formed using this photosensitive conductive paste, and the suitable electrode formation method for an electrode, for example, a high definition plasma display panel board, is provided by the photolitho method. And it aims at providing the electrode obtained by this electrode formation method.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Conductive paste of this invention for solving the problem is chosen from the following three kinds.

- [0007] Conductive paste of the 1st kind of this invention contains binder resin other than (1) conductive particle, (2) polyvinyl acetals, and (3) polyvinyl acetals, (4) glass frits, and (5) solvents.
- [0008] Conductive paste of the 2nd kind of this invention (1) conductive particle, (2) polyvinyl acetals, (3) It has photosensitivity including binder resin other than a polyvinyl acetal, (4) photoresist monomer, (5) photopolymerization initiators, (6) glass frits, and (7) solvents.
- [0009] Conductive paste of the 3rd kind of this invention (1) conductive particle, (2) polyvinyl acetals, (3) It has photosensitivity including binder resin other than a polyvinyl acetal, (4) alkalis soluble resin, (5) photoresist monomer, (6) photopolymerization initiators, (7) glass frits, and (8) solvents.
- [0010] Since a polyvinyl acetal is decomposed in zipper from polymer terminals at the time of calcination, there is an advantage that there are few residual organic components after calcination, and an electric resistance value of an electrode is low. Depolymerizing polyacetal from polymer terminals at the time of a pyrolysis, decomposing in zipper, and generating formaldehyde is already reported (it, and). [" stability " -raft- -Hideyuki/ degradation of a high molecular compound and /-]

253 pages, IPC Issue, and this invention perceive this phenomenon, and are applied to this invention. [0011] Conductive paste of this invention may also contain a sensitizer, inorganic particles as a binding material, a photopolymerization initiator, polymerization inhibitor, a dispersing agent, a wetting agent, a thickener, a leveling agent, a greasing inhibitor, a gelling agent, silicone oil, silicone resin, a defoaming agent, and a plasticizer as an optional component.

[0012] A formation method of an electrode of this invention using conductive paste of the 1st kind is dried and calcinated after applying said conductive paste on a substrate. When conductive paste of this invention is not photosensitivity like conductive paste of the 1st kind, for formation of an electrode pattern which used this conductive paste, it can print by offset printing, screen-stencil, etc., for example.

[0013] It dries and a formation method of an electrode of this invention using conductive paste of the 2nd kind exposes a dry paint film, after applying said conductive paste on a substrate, and it calcinates it after hardening.

[0014] After a formation method of an electrode of this invention using conductive paste of the 3rd kind applies said conductive paste on a substrate, it dries, and it arranges a mask in which an electrode pattern was formed on a dry paint film, performs and carries out alkaline development of the masking exposure, and calcinates it after desiccation.

[0015]

[Embodiment of the Invention] The polyvinyl-acetal resin used for photosensitive conductive paste of polyvinyl-acetal this invention carries out the condensation reaction of the various aldehyde to polyvinyl alcohol, and is obtained by acetalizing. It comprises a portion which the acetal group combined with the vinyl group of the main chain, and a portion which the hydroxyl group combined. Although not limited especially as the above-mentioned aldehyde, for example Formaldehyde, octyl Acetaldehyde, butylaldehyde, propionaldehyde, amyl aldehyde, hexylaldehyde, heptylaldehyde, octyl aldehyde, 2-ethylhexyl aldehyde, cyclohexylaldehyde, etc. are mentioned. The above-mentioned aldehyde may be used alone and may use two or more sorts together. Although not limited, a degree of polymerization, a hydroxyl group, and an acetal group in particular will not be limited especially if there is solvent solubility from a viewpoint of spreading fitness.

[0016] As alkalis soluble resin, next alkalis soluble resin in this invention, if it is a developing solution

used in the developing processing stage, and a thing which has fusibility to an alkali developing solution preferably especially when acting as a binder to inorganic powder and manufacturing an electrode. The polymer which has a carboxyl group although not limited in particular, The ethylenic unsaturated monomer which has one or more carboxyl groups especially. (it is only hereafter called a "carboxyl group content unsaturated monomer") -- a copolymer (only henceforth a "carboxyl group content copolymer") with other copolymerizable ethylenic unsaturated monomers (only henceforth a "copolymeric unsaturated monomer") is preferred.

[0017] As a carboxyl group content unsaturated monomer, for example Acrylic acid, methacrylic acid, Unsaturated monocarboxylic acid, such as crotonic acid, alpha-Krol acrylic acid, and *** leather acid: Maleic acid, A maleic anhydride, fumaric acid, itaconic acid, itaconic acid anhydride, citraconic acid, unsaturated dicarboxylic acid, such as mesaconic acid, or anhydrides; -- unsaturation polyvalent carboxylic acid more than trivalent, or anhydrides; -- amber acid mono (2-AKURIRO yloxy ethyl). MONO of polyvalent carboxylic acid more than divalent [, such as amber acid mono (2-meta-KURIRO yloxy ethyl), phthalic acid mono (2-AKURIRO yloxy ethyl), and phthalic acid mono (2-meta-KURIRO yloxy ethyl).] [(meta) AKURIRO yloxy alkyl] Ester species; the mono- (meta) acrylate of polymer which have a carboxyl group and a hydroxyl group can be mentioned to ends, such as omega-carboxy polycaprolactone monoacrylate and omega-carboxy polycaprolactone monomethacrylate. These carboxyl group content unsaturated monomers are independent, or can mix and use two or more sorts.

[0018] As a copolymeric unsaturated monomer, for example Styrene, alpha-methylstyrene, o-vinyltoluene, m-vinyltoluene, p-vinyltoluene, p-KURORU styrene, o-methoxy styrene, m-methoxy styrene, p-methoxy styrene, o-vinylbenzyl methyl ether, m-vinylbenzyl methyl ether, p-vinylbenzyl methyl ether, o-vinylbenzyl glycidyl ether, Aromatic vinyl compounds, such as m-vinylbenzyl glycidyl ether and p-vinylbenzyl glycidyl ether, Indene, such as 1-methylindene; Methyl acrylate, methyl methacrylate, Ethyl acrylate, ethyl methacrylate, n-propyl acrylate, n-propyl methacrylate, i-propyl acrylate, i-propyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, i-butyl acrylate, i-butyl methacrylate, etc.

methacrylate, sec-butyl acrylate, sec-butyl methacrylate, t-butyl acrylate, t-butyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxy butyl acrylate, 2-hydroxybutyl methacrylate, 3-hydroxy butyl acrylate, 3-hydroxybutyl methacrylate, 4-hydroxy butyl acrylate, 4-hydroxybutyl methacrylate, Allyl acrylate, allyl methacrylate, benzyl acrylate, Benzyl methacrylate, cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, Phenyl acrylate, phenyl methacrylate, 2-methoxy ethyl acrylate, 2-methoxy ethyl methacrylate, 2-phenoxy ethyl acrylate, 2-phenoxy ethyl methacrylate, methoxy diethylene glycol acrylate, Methoxy diethylene glycol methacrylate, methoxy TORIECHIREN glucinol acrylate, Methoxy TORIECHIREN glucinol methacrylate, methoxy propylene glycol acrylate, methoxy propylene glycol methacrylate, methoxy dipropylene glycol acrylate, Methoxy dipropylene glycol methacrylate, isobornyl acrylate, Isobornyl methacrylate, dicyclopentadienyl acrylate, Dicyclopentadienyl methacrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, Unsaturated carboxylic acid ester, such as 2-hydroxy-3-phenoxypropyl methacrylate, 2-aminoethyl acrylate, 2-aminoethyl methacrylate, 2-dimethylaminoethyl acrylate, 2-dimethylaminoethyl methacrylate, 2-aminopropyl acrylate, 2-aminopropyl methacrylate, 2-dimethylaminopropylacrylate, 2-dimethylaminopropyl methacrylate, 3-aminopropyl acrylate, 3-aminopropyl methacrylate, 3-dimethylaminopropylacrylate, 3-dimethylaminopropyl methacrylate, Unsaturated-carboxylic-acid amino alkyl ester, such as 3-dimethylaminopropyl methacrylate, Glycidyl acrylate, Unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester species, such as glycidyl methacrylate; Carboxylic acid vinyl ester; vinylmethyl ether, such as vinyl acetate, vinyl propionate, butanoic acid vinyl, and benzoic acid vinyl. Unsaturated ether, such as vinyl ethyl ether and allyl glycidyl ether; Acrylonitrile, Vinyl cyanide compounds, such as a methacrylonitrile, alpha-chloroacrylonitrile, and vinylidene cyanide; Acrylamide, Methacrylamide, alpha-chloroacrylamide, N-2-hydroxyethyl acrylamide, Unsaturated amide, such as N-2-hydroxyethyl methacrylamide; Maleimide, Unsaturated imide, such as N-phenylmaleimide and N-cyclohexylmaleimide; 1,3-butadiene, Aliphatic conjugated diene, such as isoprene and chloroprene; Polystyrene. The macro monomers which have a mono- acrylyl group or a mono- methacryloyl group can be mentioned to the end of polymer chains, such as polymethyl acrylate, polymethylmethacrylate, Poly n-butyl acrylate, the Poly n-butyl methacrylate, and a polysiloxane. These copolymeric unsaturated monomers are independent, or can mix and use two or more sorts.

[0019]As a carboxyl group content copolymer in this invention, The carboxyl group content unsaturated monomer component which makes acrylic acid and/or methacrylic acid indispensable, and contains further amber acid mono (2-AKURIRO yloxy ethyl) and/or amber acid mono (2-meth-KURIRO yloxy ethyl) by a case, and styrene, Methyl acrylate, methyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, allyl acrylate, allyl methacrylate, At least one sort chosen from the group of benzyl acrylate, benzyl methacrylate, N-phenylmaleimide, a polystyrene macro monomer, and a polymethylmethacrylate macro monomer of copolymers (henceforth "a carboxyl group content copolymer (1)") are preferred.

[0020]As an example of a carboxyl group content copolymer (1), (Meta) Acrylic acid / methyl (meta) acrylate copolymer, acrylic acid (meta) / benzyl (meta) acrylate copolymer, (Meta) Acrylic acid / 2-hydroxyethyl (meta) acrylate / benzyl (meta) acrylate copolymer, (Meta) Acrylic acid / methyl (meta) acrylate / polystyrene macro monomer copolymer, (Meta) Acrylic acid / methyl (meta) acrylate / polymethylmethacrylate macro monomer copolymer, (Meta) Acrylic acid / benzyl (meta) acrylate / polystyrene macro monomer copolymer, (Meta) Acrylic acid / benzyl (meta) acrylate / polymethylmethacrylate macro monomer copolymer, (Meta) Acrylic acid / 2-hydroxyethyl (meta) acrylate / benzyl (meta) acrylate / polystyrene macro monomer copolymer, (Meta) Acrylic acid / 2-hydroxyethyl (meta) acrylate / benzyl (meta) acrylate / polystyrene macro monomer copolymer, (Meta) Acrylic acid / styrene / benzyl (meta) acrylate / copolymer, acrylic acid (meta) / styrene / benzyl (meta) acrylate / N-phenylmaleimide copolymer, (Meta) Acrylic acid / amber acid mono (2-AKURIRO yloxy ethyl) / styrene / benzyl (meta) acrylate / N-phenylmaleimide copolymer, (Meta) Acrylic acid / amber acid mono (2-AKURIRO yloxy ethyl) / styrene / allyl (meta) acrylate / N-phenylmaleimide copolymer can be mentioned.

[0021]Calcination volatilizes and decomposes as a photoreactive monomer photoresist monomer, into the film after calcination, it is hard to make carbide remain and many organic functions and a monofunctional reactive monomer can be mentioned. In monofunctional, for example, tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, Hydroxyethyl (meta) acrylate, vinyl pyrrolidone, acryloyloxyethyl (meta) succinate, Mono- (meta) acrylate, such as acryloyloxyethyl phthalate; (Meta) In two or more

organic functions, if it classifies according to skeletal structure --- polyol (meta-) acrylate (epoxy denaturation polyol (meta-) acrylate). Polyester (meta) acrylate, such as lactone denaturation polyol (meta) acrylate. Epoxy (meta) acrylate, urethane (meta) acrylate; In addition to this, a polybutadiene system, It is acrylate which has skeletons, such as an isocyanuric acid system, a hydantoin system, and melamine system, a phosphoric acid system, an imide system, and a phosphazene system (meta), and various monomers which are ultraviolet curing nature and electron beam hardenability can be used. [0022]When it states in detail, as the monomer of two organic functions, oligomer, and polymer Poly ethylene glycol di(meth)acrylate, Poly propylene glycol di(meth) acrylate, neopentyl glycol di(meth) acrylate, 1,6-hexanediol di(meth)acrylate etc.; The monomer of three organic functions, As oligomer and polymer, TORIMECHI roll pantry (meta) acrylate, The monomer of 4 organic functions, such as penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate and aliphatic series Tori (meta) acrylate. As oligomer and polymer, pentaerythritol tetra (meta) acrylate, They are mentioned by ditrimethyl propane tetra (meta) acrylate, aliphatic series tetra (meta) acrylate, etc. and The monomer beyond 5 organic functions, The acrylate etc. which have the others and polyester skeleton, urethane skeleton, and phosphazene skeleton which are dipentaerythritol penta (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etc. as oligomer and polymer (meta) are mentioned. Although a functional group number in particular is not limited, since there is a tendency for hardenability to fall and there is a tendency for carbide to remain in the film after calcination or more by 20 when a functional group number is smaller than three, the thing of three to 20 organic functions is especially preferred. In this invention, the above-mentioned monomer can be used as one sort or two sorts or more of mixtures.

[0023]Calcination volatilizes and decomposes as a photopolymerization initiator added to the conductive paste which has the photosensitivity of photopolymerization initiator this invention, and it is hard to make carbide remain in the film after calcination. Specifically Benzophenone, 0-methyl o-benzoylbenzoate, 4,4-bis(dimethylamine)benzophenone, 4,4 bis(diethylamine)benzophenone, alpha-aminoacetophenone, 4,4-dichlorobenzophenone, 4-benzoyl-4-methyldiphenyl ketone, Dibenzyl ketone, fluorenone, a 2,2-dithioacetophenone, A 2,2-dimethoxy- 2-phenylacetophenone, 2-hydroxy-2-methylpropyl phenon, A p-tert-butylchloroacetophenone, a thioxan ton, 2-methylthio xanthone, 2-chloro thioxan ton, 2-isopropyl thioxan ton, diethylthio xanthone, Benzyl dimethyl ketal, a benzyl methoxy ethyl acetal, benzoin methyl ether, Anthraquinone, 2-tert-butylanthraquinone, 2-amyl anthraquinone, beta-KUORU anthraquinone, Antron, benzanthrone, JIBENZU suberone, methylene Antron, 4-azidobenzylacetophenone, 2,6-bis(p-azidobenzyl)-4-methylcyclohexanone, 2-phenyl-1,2-swine dione 2-(0-carbomethoxy) oxime, 1-phenyl-propanedione-2-(0-ethoxycarbonyl) oxime, 1,3-diphenyl-propanetrione 2-(0-ethoxycarbonyl) oxime, 1-phenyl 3-ethoxypropanetrione 2-(0-benzoyl) oxime, A Michler's ketone, 2-methyl-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino 1-propane, 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)- The butanone- 1, a naphthalene sulfonyl chloride, A quinoline sulfonyl chloride, n-phenylthio acridone, 4,4-azobisisobutyronitrile, A diphenylsulfide, benzothiazole disulfide, triphenyl phosphine, Camphor quinone, 4 bromination carbon, a tribromophenylsulfone, hyperoxidation benzoin, The coloring matter of photoreduction nature, such as eosine and methylene blue, the combination of reducing agents, such as ascorbic acid and triethanolamine, etc. are mentioned, and these can be used in one sort or two sorts or more of combination.

[0024]Ionizing radiation curing type resin, heat-hardened type resin, thermoplastics, etc. may be made to mix as binder resin into other resinous principle, conductive paste and photosensitive conductive paste.

[0025]It reacts by irradiating with ionizing radiation, it becomes network structure and the solubility over a solvent decreases, the resin hardened in the insoluble state is preferred to ionizing radiation curing type resin, for example, an acrylic system oligomer etc. are mentioned to it. What has an acrylyl group ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$) is mentioned to an acrylic system oligomer, and polyester acrylates, urethane acrylate, epoxy acrylate, silicone acrylate, polybutadiene acrylate, etc. are mentioned to it. It is not limited especially although optical Michael addition type (polyene thiol system) oligomer, optical cationic polymerization type (epoxy and vinyl ether system) oligomer, etc. are mentioned as except an acrylic system oligomer.

[0026]The fluid which has suitable viscosity in heat-hardened type resin with the mixture of a low molecule monomer is used as a raw material, if it heats, the resin which serves as network structure and is hardened in the insoluble state to a solvent will be preferred, for example, urea resin, melamine

resin, phenol resin, an epoxy resin, unsaturated polyester resin, alkyd resin, urethane resin, etc. will be mentioned, but [especially] it is not limited.

[0027]In addition, it will not be limited especially if there is solvent solubility, although polyvinyl alcohol, a polyvinyl butyral, etc. are mentioned as thermoplastics.

[0028]It remains in the film after conductive particle calcination, it can be used for this invention. For example, it is the metal particles which have conductivity, it can be used for this invention. For example, particles, such as gold, silver, platinum, nickel, copper, palladium, molybdenum, and tungsten, are mentioned. When the shape of a conductive particle is spherical or granular, the light transmittance state at the time of exposure is good, and exposure efficiency is good in order to carry out scattered reflection inside. These metal can use the mixed powder and the alloy powder which mixed independence or two sorts or more.

[0029]It is for remaining in the film after glass frit calcination, becoming an electrode pattern, and sticking an electrode pattern with an organizer-ed [electrode pattern]. As glass frit, softening temperature is 400-600 **, and coefficient-of-thermal-expansion α_{300} for example $35 \times 10^{-7} / **$ -

$85 \times 10^{-7} / **$. It is desirable for glass transition temperature to use the glass frit which can use the glass frit which is 300-500 **, and does not contain oxidation alkali, such as ZnO system glass and B₂O₃-alkali earth metal oxide system glass. If the softening temperature of glass frit exceeds 600 **, it is necessary to make calcination temperature high for example, when the heat resistance of an organizer-ed [electrode pattern] is low, heat modification will be produced in a firing step, and it is not desirable. In order that glass frit may weld before an organic component decomposes and volatilizes thoroughly by calcination and the softening temperature of glass frit is removed at less than 400 **, it becomes easy to produce an opening and is not desirable. If coefficient-of-thermal-expansion α_{300} of glass frit exceeds $85 \times 10^{-7} / **$ in less than $35 \times 10^{-7} / **$, a difference with the coefficient of thermal expansion of an organizer-ed [electrode pattern] may become large too much, will produce distortion etc., and is not preferred. The range of 0.1-5 micrometers of particle diameter (D₅₀) of such glass frit is 0.5-3 micrometers preferably. As for glass frit, it is desirable that they are less than 10% of the weight of total solids of conductive paste.

[0030]A solvent, for example, alpha- or beta- or terpenes like gamma-terpineol, Ethylene glycol monoalkyl ether and ethylene glycol dialkyl ether. Diethylene-glycol monoalkyl ether and diethylene-glycol dialkyl ether. Ethylene glycol monoalkyl ether acetate and diethylene-glycol dialkyl ether acetate. Propylene glycol monoalkyl ether and propylene glycol monoalkyl ether acetate, alcohols, such as propylene glycol dialkyl ether acetate, methanol, ethanol, isopropanol, 2-ethylhexanol, and 1-butoxy-2-propanol, are illustrated --- these --- it may be independent or two or more sorts may be mixed. The alcohols solvent in which polyvinyl alcohol system resin can be dissolved is preferred. In particular, alkyl alcohol of the long straight chain of an alkyl chain is preferred.

[0031]When forming other ingredient electrodes with silver paste, a plasticizer, an antisetting agent, a dispersing agent, a defoaming agent, a color, and a silane coupling agent can be suitably used for silver paste if needed.

[0032]Conductive paste of this invention may be made to contain inorganic particles other than glass frit if needed. An inorganic filler, an inorganic pigment, etc. can be used for such a mineral constituent.

[0033]The above-mentioned oxide in which a titania, alumina, zirconia, silica, tin oxide, ITO, ZnO, RuO₄, etc. were mentioned, and the inorganic filler doped impurities, such as antimony doped tin oxide, for example is used. At 0.01-5 micrometers, a globular shape, mass, and what needlelike and cylindrical are used for mean particle diameter as shape among these. The using rate of an inorganic filler is good to consider it as 0.1 to inorganic filler 20 weight section to conductive particle 100 weight section.

[0034]As for an inorganic pigment, multiple oxides, such as Co-Cr-Fe, Co-Mn-Fe, Co-Fe-Mn-aluminum, Co-nickel-Cr-Fe, Co-nickel-Mn-Cr-Fe, Co-nickel-aluminum-Cr-Fe, and Co-Mn-aluminum-Cr-Fe-Si, are mentioned. As a fireproof white pigment, titanium oxide, an aluminum oxide, silica, calcium carbonate, etc. are mentioned. As for the mean particle diameter of the inorganic pigment to be used, 0.01-5 micrometers is desirable.

[0035]The blending ratio with a preferred essential ingredient of conductive paste of blending ratio

this invention of conductive paste is as follows.

Conductive particle 100 weight-section polyvinyl acetal Binder resin other than a 30 or less weight section polyvinyl acetal 30 or less weight sections[0036]The blending ratio added as an optional component of conductive paste of this invention is as follows to a conductive particle.

Glass frit (inorganic particles) Ten or less weight section solvent Quantity used as desired viscosity [0037]The blending ratio with a preferred essential ingredient of conductive paste which has the photosensitivity of this invention is as follows.

Conductive particle 100 weight-section polyvinyl acetal Binder resin other than a 30 or less weight section polyvinyl acetal 30 or less weight section photoresist monomer 30 or less weight sections [0038]The blending ratio added as an optional component of the conductive paste which has the photosensitivity of this invention is as follows to a conductive particle.

Glass frit (inorganic particles) Ten or less weight section photopolymerization initiator Ten or less weight section solvent Quantity used as desired viscosity[0039]When alkalis soluble resin is included in the conductive paste which has the photosensitivity of this invention, the desirable blending ratio is as follows.

Conductive particle 30 or less weight section alkalis soluble resin 100 weight-section polyvinyl acetal (especially) It is a 30 or less weight section photoresist monomer the case where it is the acid value and solid content which the resin used in the example shown below has. 30 or less weight section glass frit (inorganic particles) Ten or less % of the weight photopolymerization initiator Ten or less % of the weight solvent Quantity used as desired viscosity[0040]As for the rate of an organic component (a polyvinyl acetal, a photoresist monomer, alkalis soluble resin, photopolymerization initiator), in the above-mentioned blending ratio, it is desirable to contain at a rate of ten to 40 weight section. If printing uniform since screen-stencil **** of conductive paste is low cannot be performed as the rate of an organic component is less than ten weight sections, but 40 weight sections are exceeded, the quantity of the organic component removed by calcination increases, and the compactness of an electrode will worsen, and resistance will become high or will produce an open circuit depending on the case.

[0041]Metal plates, such as a glass plate, aluminum, and stainless steel, an alumina board, a screen mesh, paper, a semiconductor substrate, and other arbitrary substrates are applicable to the substrate which can apply conductive paste of substrate this invention.

[0042]Conductive paste of electrode formation method aforementioned this invention is printed on the above-mentioned substrate. To printing, solid printing of screen-stencil, a spin coater, a photogravure coating machine, a comma coating machine, a bar coating machine, etc. is preferred. The formed coat is dried. Natural seasoning and stoving are applicable to desiccation. The mask in which the electrode pattern was formed on the obtained dry paint film is arranged, and masking exposure is performed. UV irradiation is performed for exposure. Subsequently, etching by alkaline development is carried out, an unexposed part is dissolved, and it removes. Subsequently, the organic component after desiccation and in a coat is calcinated, scattering removal is carried out, and the electrode pattern formed on the substrate is obtained. As for the electrode thickness after calcination, it is desirable that it is 10 micrometers or less. Since it has become being a case of the coat that the electrode thickness after calcination exceeds 10 micrometers with the still thicker coat at the time of the exposure before calcination, in order that light may not penetrate, it cannot fully harden but problems, like that development is not made and side edges enter occur. Side edges mean the phenomenon which a crevice produces between the end of an electrode pattern, and a substrate.

[0043]

[Example][Example 1] The following ingredient was distributed with 3 roll dispersion machine, and silver paste was produced.

a silver dust object (D50:1.5micrometer and specific surface area:2.6m²/g.) tap density: --- a 4.5g /cm³ 100 weight-section polyvinyl acetal (BM-S; --- a trade name.) 10 weight-section alkalis soluble resin by Sekisui Chemical Co., Ltd. (acid value: copolymer of 50, Mw:15000, benzyl methacrylate, and methacrylic acid) 7 weight-section photoresist monomer (A-TMPT-3EO: a trade name, the Aranka village chemicals company make)

10 weight-section photopolymerization initiator (Irg.2959: made in trade name Tiba Speciality Chemicals) 1 weight-section photopolymerization initiator (KAYACURE DETX-S: a trade name, the

Nippon Kayaku Co., Ltd. make)

0.5 weight-section glass frit (ASF1375; made by trade name Asahi Glass Co., Ltd.) 5 weight-section diethylene GURIKORU wood ether 10 weight-section n-butanol Eight weight sections[0044]Dry 100 ** of coats obtained by carrying out solid printing of the obtained silver paste with a screen printer on 2.1-mm-thick soda glass (made by Asahi Glass Co., Ltd.) for 30 minutes, and the mask in which the electrode pattern was subsequently formed is arranged on a dry paint film, Mask king exposure was carried out by 400 mJ/cm² and illumination 6 mW/cm². Subsequently, the spray was carried out to the coat exposed using 0.5%Na₂CO₃ (30 **) as a developing solution with the shower-like nozzle, and the coat of the unexposed portion was removed. Subsequently, 90 ** dried for 30 minutes. When the electrode before calcination was observed, condensation of silver, an organic component, etc. was not seen, either but the uniform coat was able to be observed. It checked that there was no pinhole by the transmitted light. Subsequently, after carrying out temperature up to 580 ** with the baking apparatus by the Mitsuhiro thermostat system company, this temperature was held for 10 minutes and the electrode pattern was obtained by making it descend to a room temperature after that. Although the film surface of the obtained electrode pattern was observed and being checked by the transmitted light, since an open circuit is not looked at by the electrode, it understands that the dispersibility of a silver particulate is good for it. Resolution was as good as 60 micrometers (L&S/1:1).

[0045]Resistivity was measured in Hisomet (a trade name, unicorn company make) among the manufactured electrodes about the portions of the line width of 100 micrometers, and 3 micro of thickness, and 2.9E and 6 (ohm-cm) were obtained.

[0046][Example 2]

After it formed the coat respectively and 100 ** dried for 15 minutes using each mixture of the presentation which removes a silver dust object and glass frit from the ink composition in the thermo gravity reduction measurement aforementioned example 1, it exposed in 400 mJ/cm² (illumination 6 mW/cm²). Thermo gravity reduction measurement of the obtained coat was performed using TGA-7 (a trade name, the product made by Perkin Elmer). About the coat of this example 2, organic retained material weight % at 300 **, 400 **, 500 **, and 600 ** is shown in the following table 1.

[0047]

[Table 1]

温 度	残 分 (%)
3 0 0℃	8 6. 5
4 0 0℃	5 7. 2
5 0 0℃	6. 2
6 0 0℃	0

[0048]According to Table 1, it turns out that the calcination nature of photosensitive conductive paste of this invention is excellent.

[0049]

[Effect of the Invention]Since it decomposes in zipper from polymer terminals at the time of calcination, the electrode formed using this photosensitive conductive paste since the polyvinyl acetal was contained in photosensitive conductive paste of this invention has the low resistance of the electrode from which calcination nature was good and was obtained.

[Translation done.]